

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-236737

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月22日

C 07 C 31/22

B 01 J 23/22

23/28

27/24

31/02

31/20

31/22

C 07 C 29/10

// C 07 D 303/14

7457-4H

7059-4G

7059-4G

7059-4G

7158-4G

7158-4G

7158-4G

6640-4C 審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 フイタントリオールの製造方法

⑯ 特 願 昭60-77927

⑰ 出 願 昭60(1985)4月11日

⑱ 発 明 者 森 俊 樹 新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株式会社クラレ内

⑲ 発 明 者 塩 野 万 蔵 倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内

⑳ 発 明 者 藤 田 芳 司 倉敷市酒津青江山2045番地の1 株式会社クラレ内

㉑ 発 明 者 玉 井 洋 進 新潟県北蒲原郡中条町倉敷町2番28号 株式会社クラレ内

㉒ 出 願 人 株式会社クラレ 倉敷市酒津1621番地

㉓ 代 理 人 弁理士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

フイタントリオールの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. イソフイトールをバナジウム又はモリブデンの誘導体からなる金属触媒の存在下に tert-ブチルハイドロパーオキサイドと反応させることによりエポキシ化合物を得、ついで該エポキシ化合物を酸性触媒の存在下に開環させることを特徴とする 3, 7, 11, 15 - テトラメチル - 1, 2, 3 - トリヒドロキシヘキサデカン

2. イソフイトールをバナジウム又はモリブデンの誘導体からなる金属触媒の存在下に tert-ブチルハイドロパーオキサイドと反応させることによりエポキシ化合物を得、ついで該エポキシ化合物を酸性触媒の存在下に開環させ、生成する 3, 7, 11, 15 - テトラメチル - 1, 2, 3 - トリヒドロキシヘキサデカンを分子蒸留することを特徴とする 3, 7, 11, 15 - テトラメチル - 1, 2, 3 - トリヒドロキシヘキサデカンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

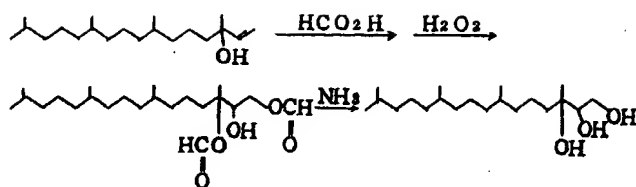
(産業上の利用分野)

本発明は 3, 7, 11, 15 - テトラメチル - 1, 2, 3 - トリヒドロキシヘキサデカン(以下、この化合物をフイタントリオールと称す)の製造方法に関する。

本発明の方法により製造されるフイタントリオールは皮膚又は毛髪を養護する作用を有し、皮膚又は毛髪を保護する目的で使用される化粧品基材成分として有用である(特公昭38-5050号公報参照)。

(従来技術)

従来、イソフイトールを硫酸と反応させ、ついで反応混合物に過酸化水素を作用させ、生成するヒドロキシジホルミネートを濃アンモニアでケン化することによりフイタントリオールを製造する方法が知られている(特公昭38-13859号公報参照)。この従来法を反応式で示せば次のとおりである。



〔発明が解決しようとする問題点〕

上記従来法により得られる粗製フィタントリオールは淡黄色に着色していることが報告されており、また後述の比較例1に示されるように、該粗製フィタントリオールを分子蒸留することにより得られる精製物は依然として淡黄色に着色しており、かつ不快臭を伴う。このように着色及び着色臭したフィタントリオールを化粧品基材成分として使用することはできず、該基材成分として使用するにはさらに精密な精製手段を必要とする。

しかして、本発明の1つの目的は着色及び不快臭を有しないフィタントリオールの製造方法を提供するにある。また本発明の他の1つの目的は分子蒸留することにより着色及び不快臭を有しないフィタントリオールに容易に精製される粗製フィ

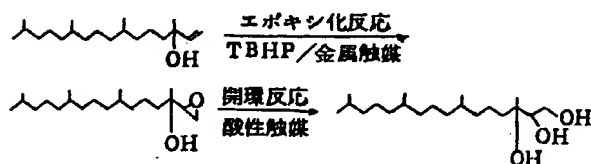
を行うに際しては、イソフィトールの1モルに対してTBHPを約0.5～5モル、好ましくは1.0～1.5モル使用する。TBHPは70%水溶液として市販されているものをそのまま使用するのが簡便であり、また安全である。この反応系に存在させる金属触媒はバナジウム又はモリブデンの誘導体からなる。この誘導体としてはハロゲン化物、カルコゲナイド、カルコヘライド、ニトロソハライド及びニトロシルハライド；バナジウム又はモリブデンと他の金属との混合塩；脂脂族、脂環式若しくは芳香族のカルボン酸又はアルコール又はフェノールの塩、例えば酢酸塩、プロピオン酸塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩、蔞酸塩、こはく酸塩、スルホン酸塩、酒石酸塩、くえん酸塩、サリチル酸塩、ナフテン酸塩、低級アルコキシド及びフェネートなどが挙げられる。これらの塩はバナジル及びモリブデニルのような酸素含有金属陽イオンを含むこともできる。また使用できる他の誘導体としてバナジン酸塩、モリブデン酸塩などこれらの金属の1種又はそれ以上から誘導される酸

タントリオールの製造方法を提供するにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明によれば、上記の目的は、イソフィトールをバナジウム又はモリブデンの誘導体からなる金属触媒の存在下にtert-ブチルハイドロパーオキサイド（以下、この化合物をTBHPと称す）と反応させることによりエポキシ化合物を得、ついで該エポキシ化合物を酸性触媒の存在下に開環させることを特徴とするフィタントリオールの製造方法を提供することによつて達成され、また該方法により得られるフィタントリオールを分子蒸留することを特徴とするフィタントリオールの製造方法を提供することによつて達成される。

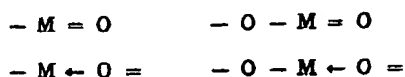
本発明の方法を反応式で示せば次のとおりである。



本発明に従うイソフィトールのエポキシ化反応

の塩及びエステル；それらのペルー、ポリ、オルト、メター、パラ、ピロー、チオー又はハロゲン同族体；タングストバナジン酸塩、ホスホモリブデン酸塩、モリブドくえん酸塩、モリブドぎ酸塩、モリブド乳酸塩、モリブドマレイン酸塩、モリブドマンデル酸塩、モリブドムテン酸塩、モリブド蔞酸塩、モリブドキナ酸塩、モリブドサツカリン酸塩、モリブド酒石酸塩及びモリブドタングステン酸塩などの混合塩及び混合エステルが挙げられる。さらに、アセチルアセトネート、ベンゾイルアセトネート、グリオキシメート、キノリネート、サリチルアルデヒド、ベンジルヒドロキシメートなどのキレート、配位子が例えば脂肪族若しくは脂環式の基又はハロゲン原子で置換されていてもよいエチレンジアミン、 α,α -ジピリジル、 o -ニトロソフェノール、 β -ニトロソナフトール、サリチルアルドイミジン及びポリフィリンの錯体；並びに一酸化炭素、モノオレフィン、ジオレフィン、ポリオレフィン、アセチレン化合物、シクロペンタジエン、アンモニア、シ

アニド、第三級塩素含有塩基、ホスフィン、アルシン、ステビン及びニトリルなどの配位化剤とバナジウム又はモリブデンの金属、金属塩又は金属アルキルとの錯体を使用することもできる。これらの金属触媒のなかで次の式で示される鎖を含む触媒が好ましい。



式中Mは1個又はそれ以上のイオン結合又は共有結合によつて他の原子にさらに結合することができるバナジウム又はモリブデンを表わす。この種類の触媒には金属酸化物、金属から誘導されるオキソ酸の塩及びエステル、酸素含有金属イオンの塩並びにβ-ジケトンから誘導されるキレートが含まれる。特に五酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム、オルトバナジン酸第三級ブチル、オルトバナジン酸ネオペンチル、オルトバナジン酸シクロヘキシル、バナジルアセチルアセトネートなどの5価のバナジウム化合物；及び三酸化モリブデン、ヘキサカルボニルモリブデン、トリカ

ルボニルトリアセトニトリルモリブデンなどの6価のモリブデン化合物が好適に使用される。触媒は反応媒質中に可溶性でも不溶性でもよい。金属触媒の使用量はイソフィトールに対して約0.001~1.0重量％、好ましくは約0.01~1.0重量％である。

エポキシ化反応は反応に不活性な溶媒の存在下又は不存在下に行われる。溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素；ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素などが用いられる。反応温度は特に限定されないが、通常約50~150℃、好ましくは80~110℃の範囲である。反応終了後、未反応のTBHP又は副生する過酸化物が残存しないように反応混合物を亜硫酸ナトリウム水溶液で洗滌することが好ましい。

このようにして得られたエポキシ化合物を酸性触媒の存在下に開環させることによりフィタントリオールを製造することができる。酸性触媒として

出液から溶剤を留去することによりフィタントリオールの粘稠な液体が得られる。この粗製フィタントリオールを分子蒸留することにより無色透明でかつ無臭のフィタントリオールとすることができる。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例1

反応終了後、反応混合物を水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリの水溶液により中和したのち、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル；ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；酢酸エチル、酢酸イソブチルなどの脂肪族カルボン酸エステルなどの溶剤で抽出し、抽出液を中性になるまで水洗する。このようにして得られる抽

攪拌機、冷却器及び温度計を付けた2ℓ容三口フラスコにイソフィトール463.6g(1.57mole)、70g(重量)TBHP水溶液221.8g(1.72mole)及び五酸化バナジウム710mgを仕込み、90℃で6時間反応させた。反応終了後、反応混合物に14g(重量)亜硫酸ナトリウム水溶液350.4gを加え、室温で30分間攪拌混合したのち、この混合液を分液漏斗に移し、分液した。上層液を容量の1N-水酸化ナトリウム水溶液と室温で攪拌混合したのち、ローヘキサンで抽出した。抽

出液を等容量の水で3回洗滌した。ついで抽出液からn-ヘキサンを留去させることにより、1,2-エポキシ-3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカン-3-オールを518.6g得た。

ついで、攪拌機、冷却器及び温度計を付けた3ℓ容三口フラスコに1,2-エポキシ-3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカン-3-オール518.6gとイソプロパノール1ℓ、水800ml及び70%（重量）過塩素酸70mlを仕込み、室温で9時間反応させた。1,2-エポキシ-3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカン-3-オールが消失したことをGLC分析（OV-1 2%, カラム長1m 注入口温度230℃、カラム温度200℃、検出器FID）によつて確認したのち、反応混合物に1N-水酸化ナトリウム水溶液1ℓを加えて室温で30分間攪拌した。得られた混合液をn-ヘキサンで抽出した。抽出液を等容量の水で3回洗滌したのち、これよりn-ヘキサンを留去させて粗フィタントリオール514.5gを得た。この粗フィタントリオールを分子蒸留することにより、170

℃/0.02 Torrの留分として無色透明かつ無臭の粘稠な液体を457.7g得た。この留分はGLC分析（前述の分析条件と同一）の結果、99.0%純度のフィタントリオールであつた。

実施例3～8

実施例1において五酸化バナジウム710mgの代りに各種の金属触媒の所定量を用いる以外は同様にして反応及び処理を行うことによりそれぞれ1,2-エポキシ-3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカン-3-オールを得た。これらの収量を第1表に示す。ついで、各々得られた1,2-エポキシ-3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカン

℃/0.02 Torrの留分として無色透明かつ無臭の粘稠な液体を457.7g得た。この留分はGLC分析（前述の分析条件と同一）の結果、99.0%純度のフィタントリオールであつた。

実施例2

攪拌機、冷却器及び温度計を付けた1ℓ容三口フラスコにイソフイトール236.2g（0.8mole）、70%（重量）TBHP水溶液113.5g（0.88mole）及びバナジルアセチルアセトネート23.6gを仕込み、96℃で7時間反応させた。反応終了後、反応混合物に10%（重量）亜硫酸ナトリウム水溶液250gを加え、ついで実施例1と同様に処理することにより、1,2-エポキシ-3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカン-3-オールを277.4g得た。

ついで、攪拌機、冷却器及び温度計を付けた2ℓ容三口フラスコに1,2-エポキシ-3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカン-3-オール277.4gとイソプロパノール500ml及び10%（重量）硫酸水溶液250mlを仕込み、室温で3時間反応

-3-オールの277.4gを実施例2におけると同様の条件下で反応させ、処理することによりそれぞれ粗フィタントリオールとし、これらを同様に分子蒸留することによりそれぞれ無色透明かつ無臭の粘稠な液体を得た。これらの結果を第1表に示す。

第 1 表

実施 例	金属触媒 (使用量g)	エタニル化合 物の収量(g)	粗フィタントリオ ールの収量(g)	170°C/0.02 Torr の 留 分	
				収量(g)	フィタントリオ ールの純度(%)
3	メタルナ 酸アンモニ ウム(600)	511.3	508.6	453.3	99.1
4	オルトナ ジン酸第三 級ブチル (232)	515.2	509.1	454.7	99.4
5	オルトナ ジン酸ネオ ペンチル (464)	514.3	511.3	453.8	99.1
6	オルトナ ジン酸シク ロヘキシル (464)	508.8	505.8	451.8	99.2
7	ヘキサカル ボニルトリ ブデン (355)	514.6	506.2	449.5	99.0
8	トリカルボ ニルトリブ セニトリ ルトリブデ ン(355)	512.9	508.3	448.7	99.0

比較例

攪拌機、温度計及び滴下漏斗を付けた1ℓ容三口フラスコにイソフィトール200g及び蟻酸570mlを仕込み、40°Cで3時間攪拌した。ついで、20°Cに冷却したのち、30g(重量)過酸化水素83gと水10mlの溶液を15分間を要して滴下した。反応温度を40°Cに維持しながらさらに3時間反応させた。反応終了後、反応混合物を氷水1ℓに注入し、ついでジエチルエーテルで抽出した。エーテル層を水300mlで2回洗滌した。これよりジエチルエーテルを留去後、その残留物を25gアンモニア水300mlと混合した。充分に攪拌後、反応混合液から水及びアンモニアを減圧下に蒸留除去し、得られた残留物をジエチルエーテル1.5ℓに溶解した。このジエチルエーテル溶液を水200mlで3回洗滌したのち、ジエチルエーテルを蒸留除去した。残留物を分子蒸留することにより128°C/0.01 Torrの留分を208g得た。このものは淡黄色に着色し、不快臭をもつた粘稠な液体であり、GLC分析の結果、純度98.7

gのフィタントリオールであつた。

〔発明の効果〕

本発明の方法によれば上記の実施例から明らかとなおり分子蒸留することにより無色透明でかつ無臭のフィタントリオールに容易に精製される粗製フィタントリオールを高収量でかつ容易に製造することができる。また本発明の方法によれば上記の実施例から明らかとなおり無色透明でかつ無臭のフィタントリオールを容易に製造することができる。

特許出願人 株式会社 ク ラ レ

代 理 人 弁 理 士 本 多 堅